

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Koji KAMEYAMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2002-279479

MONTH/DAY/YEAR

September 25, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and

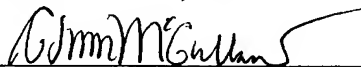
☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland

Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-279479

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-279479 ]

出 願 人

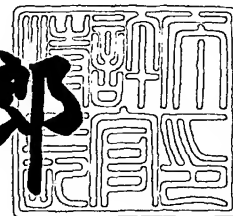
Applicant(s):

花王株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033770

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP02-0708

【提出日】 平成14年 9月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/87

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 亀山 幸嗣

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 山崎 征人

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 秋山 孝治

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 川地 宏之

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】            要約書    1  
【包括委任状番号】    0012367  
【ブルーフの要否】    要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂及び着色剤を含有してなり、無機微粒子が外添されてなるトナーであって、前記トナーは、 $100^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率（ $25\text{ mm}$  パラレルプレート）が $7 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下で、 $60^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率（ $7.9\text{ mm}$  パラレルプレート）が $3 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9 \text{ Pa}$ であり、 $70^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率（ $7.9\text{ mm}$  パラレルプレート）が $7 \times 10^6 \sim 3 \times 10^8 \text{ Pa}$ であり、前記無機微粒子が BET 比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粒子であるトナー。

【請求項 2】 非接触定着用トナーとして用いられる請求項 1 記載のトナー。

【請求項 3】 二成分現像用トナーとして用いられる請求項 1 又は 2 記載のトナー。

【請求項 4】 線速が $400\text{ mm/sec}$ 以上の高速機に使用される請求項 1～3 いずれか記載のトナー。

【請求項 5】 請求項 1～4 いずれか記載のトナーとキャリアからなる二成分現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられるトナー及び該トナーを含有した二成分現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

オープン定着、フラッシュ定着等の、熱や光のエネルギーを非接触状態でトナーに与えてトナーを定着させる非接触定着方式は、接触定着方式で問題となるオフセット現象や解像度の劣化が見られない等の特長を有し、さらに熱ローラ定着のように未定着画像が押圧されることがないため、より一層の高画質化を図るこ

とも可能である。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、トナーを瞬時に溶融させる必要があるため、特に高速機では、定着性の向上が大きな課題となる。そこで、特定の結着樹脂を用いた非接触定着用トナーが特許文献 1、特許文献 2 等に開示されているが、定着性は向上するものの、耐久性においては画像濃度低下が見られ、さらなる改良が望まれている。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】

特開平 8 - 8 7 1 3 0 号公報（請求項 1）

【特許文献 2】

特開平 5 - 1 0 7 8 0 5 号公報（請求項 1）

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、非接触定着方式においても優れた耐久性を有し、高品質な画像が連続して得られるトナー及び該トナーを含有した二成分現像剤を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来の非接触定着用トナーの耐久性評価後の電子顕微鏡写真より、耐久性低下の原因が、定着性向上のために軟化しやすく設計されている非接触定着用トナーに、流動性向上剤として添加される無機微粒子が埋め込まれているためであることを見出した。そして、結着樹脂と外添剤を見直し検討した結果、新たに発生する白斑の問題をも解決することができ、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

本発明は、

(1) 結着樹脂及び着色剤を含有してなり、無機微粒子が外添されてなるトナーであって、前記トナーは、100℃における貯蔵弾性率（25mmパラレルプレート）が $7 \times 10^4$  Pa 以下で、60℃における貯蔵弾性率（7.9mmパラ

レルプレート) が  $3 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9$  Pa であり、70℃における貯蔵弾性率 (7.9mm パラレルプレート) が  $7 \times 10^6 \sim 3 \times 10^8$  Pa であり、前記無機微粒子が BET 比表面積が  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の無機微粒子であるトナー、並びに

(2) 前記トナーとキャリアからなる二成分現像剤に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のトナーには、耐久性向上の観点から、従来使用されている BET 比表面積が  $40 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  のものよりも、さらに BET 比表面積が小さい  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、好ましくは  $5 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは  $10 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$  の無機微粒子 (超大粒径無機微粒子) が外添されている。なお、BET 比表面積が  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  である粒子の粒径は、無機微粒子の表面状態にも依存するため一概には決定できないが、ほぼ 100nm 程度に相当する。また、本発明において、BET 比表面積は窒素吸着法により求められたものをいう。

【0009】

前記 BET 比表面積を有する超大粒径無機微粒子の市販品としては、「アエロジル YP-NX10」 (日本アエロジル社製、BET 比表面積:  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ )、  
、「アエロジル YP-NX30」 (日本アエロジル社製、BET 比表面積:  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) 等が挙げられるが、例えば、ヘンシェルミキサーで解砕後、気流搬送によりサイクロンで粗粒を除去し、集塵フィルター等を用いて捕集することにより、所望の BET 比表面積を有する無機微粒子を得ることもできる。

【0010】

超大粒径無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、酸化錫、酸化亜鉛等が挙げられ、これらの中では、本発明の効果がより効果的に得られる点から、シリカ及びチタニアが好ましく、シリカがより好ましい。

【0011】

さらに、超大粒径無機微粒子は、耐環境安定性の観点から、疎水化処理が施されているのが好ましい。疎水化の方法は特に限定されず、疎水化処理剤としては

、ヘキサメチルジシラザン、n-ブチルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルシロキサン、シリコーンオイル、メチルトリエトキシシラン等が挙げられるが、これらの中ではヘキサメチルジシラザン、n-ブチルトリメトキシシラン及びジメチルジクロロシランが好ましい。疎水化処理剤の処理量は、シリカの表面積当たり  $1 \sim 7 \text{ mg/m}^2$  が好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

超大粒径無機微粒子の含有量は、外添剤により処理する前のトナー（未処理トナー）100重量部に対して、0.01～1.5重量部が好ましく、0.05～0.5重量部がより好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

なお、本発明における超大粒径無機微粒子による効果を損なわない範囲で、トナーの外添剤として他の公知の無機微粒子や有機微粒子が併用されていてもよい。特に、BET比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは  $80 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  の小粒径シリカを超大粒径無機微粒子と併用することにより、トナーの流動性が良好となり、本発明の効果がより顕著に発揮される。

## 【 0 0 1 4 】

小粒径シリカの含有量は、超大粒径微粒子100重量部に対して、10～500重量部が好ましく、50～400重量部がより好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

超大粒径無機微粒子は、トナーへの埋め込みが防止され、耐久性向上に非常に有効である。しかしながら、超大粒径無機微粒子の外添は、遊離による帯電不良、機内汚染や感光体損傷のほか、現像不良による画像品質の低下を引き起こしやすく、特に本発明者らが検討した結果、接触定着の際には見られない非接触定着特有の問題が生じ、定着時の画像品質の向上がさらなる課題となることを見出した。そこで、トナー表面の特性について検討した結果、特定の温度条件下、即ち  $60^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$  におけるトナーの貯蔵弾性率がある特定の範囲にある場合に、これらの諸問題がすべて解決され、耐久性が良好となり、画像品質が格段に向上することを見出した。

## 【 0 0 1 6 】



本発明において、60℃における貯蔵弾性率 ( $G'_{60}$ ) と、70℃における貯蔵弾性率 ( $G'_{70}$ ) は、現像槽内でのトナー表面の硬度を想定したものであり、貯蔵弾性率が小さすぎると、超大粒径無機微粒子であってもトナーに埋め込まれる場合があり、転写不良、帯電量の低下等による画像品質の低下が生じる。また、貯蔵弾性率が大きすぎると、超大粒径無機微粒子が遊離しやすくなり、機内汚染や帯電不良による画像濃度の低下が生じる。

## 【0017】

これらの観点より、 $G'_{60}$  は、 $3 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9$  Pa、好ましくは  $4 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9$  Pa、より好ましくは  $5 \times 10^8 \sim 9 \times 10^8$  Pa であり、 $G'_{70}$  は、 $7 \times 10^6 \sim 3 \times 10^8$  Pa、好ましくは  $8 \times 10^6 \sim 2 \times 10^8$  Pa、より好ましくは  $9 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$  Pa である。なお、本発明において60℃及び70℃の貯蔵弾性率が重要な物性として捉えられる理由は、トナーがガラス状態を脱するガラス転移点付近でのトナー強度が耐久性に大きな影響を有しているためと推定され、両温度でなお高弾性率を保持していることが好ましく、 $G'_{60} / G'_{70}$  としては、2～30が好ましく、4～20がより好ましい。

## 【0018】

一方、100℃における貯蔵弾性率 ( $G'_{100}$ ) の規定は、トナー定着時に生じる超大粒径無機微粒子に起因する画像品質の低下の防止に非常に有効である。熱ローラ等によりトナーを押圧して定着させる接触定着では外添剤は樹脂内部に圧入され、ほとんど見られないが、熱や光により瞬時にトナーを定着させる非接触定着においては、定着画像表面に外添剤が残留しやすく、特に超大粒径無機微粒子を用いると、その凝集物が白斑として画像上に現れ、画像品質を著しく低下する。しかしながら、 $G'_{100}$  が、 $7 \times 10^4$  Pa 以下、好ましくは  $6 \times 10^4$  Pa 以下、より好ましくは  $5 \times 10^4$  Pa 以下であると、高品質な画像を得ることができる。また、熔融したトナーの広がり防止のために、 $G'_{100}$  は、 $6 \times 10^3$  Pa 以上が好ましく、 $7 \times 10^3$  Pa 以上がより好ましい。 $G'_{100}$  の調整によりこのような効果が得られる詳細な理由は不明なるも、 $G'_{100}$  が前記範囲内であると、定着時に、トナー表面が容易に軟化し、無機微粒子がトナー内部に挿入されやすくなるためと推定される。なお、無機微粒子のトナー内部への挿入という

考えからは粘性率が対応するのではないかと考えられるが、理由は定かではないが、弾性率が良好な対応を示した。また、 $G'_{100}$ は25mm平行プレートを、 $G'_{60}$ 及び $G'_{70}$ は7.9mm平行プレートをそれぞれ用いて測定した値を採用しているが、これは7.9mm平行プレートでは $G'_{100}$ の測定値にバラツキが生じ、信頼性に欠けるためである。

## 【 0 0 1 9 】

トナーの貯蔵弾性率は、結着樹脂の平均分子量、原料モノマーの種類やトナー中の低分子量成分量により、調整することができる。

## 【 0 0 2 0 】

本発明における結着樹脂としては、ポリエステル、スチレン-アクリル樹脂、ハイブリッド樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等が挙げられ、特に限定されないが、これらの中では、着色剤の分散性及び転写性の観点から、ポリエステル及びハイブリッド樹脂が好ましく、ポリエステルがより好ましい。ポリエステルの含有量は、結着樹脂中、50～100重量%が好ましく、80～100重量%がより好ましく、100重量%が特に好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

なお、ハイブリッド樹脂とは、ポリエステル等の縮重合系樹脂成分とビニル系樹脂等の付加重合系樹脂成分とが部分的に化学結合した樹脂をいい、2種以上の樹脂を原料として得られたものであっても、1種の樹脂と他種の樹脂の原料モノマーから得られたものであっても、さらに2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものであってもよいが、効率よくハイブリッド樹脂を得るためには、2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

ポリエステルは、2価以上のアルコールからなるアルコール成分と2価以上のカルボン酸化合物からなるカルボン酸成分からなる原料モノマーを縮重合させて得られる。

## 【 0 0 2 3 】

2価のアルコールとしては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2

ービス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールＡのアルキレン（炭素数２又は３）オキサイド付加物（平均付加モル数１～１０）、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

３価以上のアルコールとしては、ソルビトール、１，４－ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

また、２価のカルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、炭素数１～２０のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル（炭素数１～１２）エステル等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

３価以上のカルボン酸化合物としては、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）及びその酸無水物、アルキル（炭素数１～１２）エステル等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒を用いて、さらには減圧下、１８０～２５０℃の温度で縮重合することにより製造することができる。

【 0 0 2 8 】

なお、本発明においては、所望の貯蔵弾性率を有するトナーは、当業者の技術常識をもとに、樹脂の原料モノマーの種類、樹脂の軟化点、ガラス転移点、ブレンド技術等を考慮して調整することにより得られるが、例えば、原料モノマーとしては、アルキレンオキサイド付加物等の芳香族アルコールを主成分として、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは実質的に１００％含有したアルコール成分と、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の芳香族カルボン酸化合物を２０モル％以上、好ましくは３０～１００モル％含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られたポリエステルが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

ポリエステルは、定着性及び耐久性の観点から、好ましくは95～135℃、より好ましくは100～115℃であり、ガラス転移点は50～85℃が好ましい。また、酸価は0.1～30mg KOH/gが、水酸基価は5～50mg KOH/gが、それぞれ好ましい。なお、ポリエステルとして低軟化点樹脂と高軟化点樹脂を併用することによっても所望の貯蔵弾性率のトナーを得ることができ、その場合は軟化点が95～110℃のもの（低軟化点樹脂）と軟化点が110℃より大きく、160℃以下のもの（高軟化点樹脂）を、低軟化点樹脂／高軟化点樹脂で、10／90～90／10、好ましくは40／60～80／20で混合することが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明において、トナーは黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれであってもよい。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1～40重量部が好ましく、3～10重量部がより好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

本発明のトナーには、荷電制御剤、離型剤、流動性向上剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を適宜用いられていてもよい。

## 【 0 0 3 2 】

荷電制御剤としては、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等の正帯電性荷電制御剤及び含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、ベンジル酸のホウ素錯体等の負帯電

性荷電制御剤が挙げられる。本発明のトナーの帯電性は正帯電性及び負帯電性のいずれであってもよく、正帯電性荷電制御剤と負帯電性荷電制御剤とが併用されていてもよい。

## 【 0 0 3 3 】

離型剤としては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然エステル系ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャートロブッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、アルコール系ワックス等のワックスが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して含有されていてもよい。

## 【 0 0 3 4 】

本発明のトナーは、未処理トナーと外添剤とをヘンシェルミキサー等を用いて混合する表面処理工程を経て得られる。未処理トナーの製造方法は、混練粉碎法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方法であってもよいが、製造の容易な点から混練粉碎法が好ましい。なお、混練粉碎法による粉碎トナーの場合、結着樹脂、着色剤等をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級して製造することができ、乳化転相法では、結着樹脂、着色剤等を有機溶剤に溶解又は分散後、水を添加する等によりエマルジョン化し、次いで分離、分級して製造することができる。トナーの体積平均粒径は、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

本発明のトナーは、結着樹脂成分由来の物質、ステアリン酸等の各種添加剤等の数平均分子量が500以下の物質、好ましくは結着樹脂成分由来の物質の含有率が、トナー中、1～4%であるのが好ましく、2～3.5%がより好ましい。数平均分子量が500以下の物質は、トナーの貯蔵弾性率で示されるトナー物性とともにとナー表面の粘着性の調整に有効であり、これにより超大粒径無機微粒子の付着力が制御され、本発明の効果をより高めることができる。なお、トナーに含まれ得る数平均分子量が500以下の物質としては、例えば、原料モノマー、そのオリゴマー成分等が挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明のトナーは、熱軟化性に優れるとともに、優れた耐久性をも有することから、熱や光のエネルギーを非接触状態でトナーに写してトナーを定着させる非接触定着用トナーとして好ましく用いられる。非接触定着方式としては、面状ヒータやリボンヒータからの赤外線輻射熱や対流熱により用紙上のトナーを溶融固着させるオープン定着をはじめ、キセノンランプ等の閃光によって用紙上のトナーを定着させるフラッシュ定着等が挙げられるが、本発明のトナーは、オープン定着用トナーとして用いられるのが好ましく、輻射率の高いトナーにエネルギーが集中し、定着効率が比較的高いラジアント定着用トナーとして用いられるのがより好ましい。従って、本発明のトナーは、非接触定着工程であっても品質に優れた画像を得ることができることから、非接触定着工程を有する画像形成方法にも好適に用いることができる。

## 【 0 0 3 7 】

さらに、本発明のトナーは、長期耐久性を維持でき、かつ画像品質に優れることから、特に感光体へのフィルミング防止等の耐久性が要求される、線速が  $40\text{ mm/sec}$  以上、好ましくは  $450\sim 2400\text{ mm/sec}$  の感光体、特に有機感光体を有する高速機を用いた画像形成方法にも好適に用いることができる。

## 【 0 0 3 8 】

また、本発明トナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用されうるが、特にキャリアへのトナー付着等に対する耐久性が要求される二成分現像用トナーとして好適に用いることができる。

## 【 0 0 3 9 】

本発明のトナーとキャリアとを含有する二成分現像剤において、キャリアのコア材としては、公知の材料からなるものを特に限定することなく用いることができ、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属、マグネタイト、ヘマイト、フェライト、銅-亜鉛-マグネシウムフェライト、マンガンフェライト等の合金や化合物、ガラスビーズ等が挙げられ、これらの中ではマグネタイト、フェラ

イト、銅－亜鉛－マグネシウムフェライト及びマンガンフェライトが好ましい。

【 0 0 4 0 】

キャリアの表面は、本発明のトナーが特に熱溶融しやすいものであり、スベント防止の観点から樹脂で被覆されていてもよい。キャリア表面を被覆する樹脂としては、トナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、ジメチルシリコン等のシリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラル、アミノアクリレート樹脂などが挙げられ、これらは単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。

【 0 0 4 1 】

樹脂によるコア材の被覆方法は、例えば、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁させて塗布し、キャリアに付着させる方法、単に粉体で混合する方法等、特に限定されない。

【 0 0 4 2 】

本発明の二成分系現像剤は、本発明のトナーとキャリアとを、ヘンシェルミキサー等の公知の混合機を用いて調製することができる。トナーの含有量は、キャリア100重量部に対して、1～10重量部が好ましい。

【 0 0 4 3 】

【実施例】

〔軟化点〕

高化式フローテスター「CFT-500D」（島津製作所製）を用い、樹脂の半分が流出する温度を軟化点とする（試料：1g、昇温速度：6℃/分、荷重：1.96MPa、ノズル：1mmφ×1mm）。

【 0 0 4 4 】

〔酸価〕

JIS K0070の方法により測定する。

【 0 0 4 5 】

〔ガラス転移点〕

示差走査熱量計「DSC210」（セイコー電子工業（株）製）を用いて昇温

速度 1 0 °C / 分で測定する。

【 0 0 4 6 】

〔貯蔵弾性率〕

粘弾性測定装置（レオメーター）RDA-III 型（レオメトリックス社製）を用いて測定を行う。

測定治具： 低温（6 0 °C、7 0 °C）時の測定においては直径 7 . 9 m m の平行プレートを使用し、高温（1 0 0 °C）時の測定においては直径 2 5 m m の平行プレートを使用する。

測定試料： トナーを加圧し、直径約 8 m m、高さ 2 ~ 5 m m の円柱状試料及び直径約 2 5 m m、厚さ 2 ~ 3 m m の円盤状試料を成型して使用する。

測定装置の条件については下記の通り設定する。

【 0 0 4 7 】

① Geometry : Parallel Plate(25mm)

Radius : 12.5 (mm)

Gap : 80°C の時のGap

サンプルを一度 120 °C でPlate に密着させた後 80 °C まで温度を下げ、Axial Force を 0 としたところのGap を入力する。

1. Dynamic Mechanical Analysis

Frequency/Temperature Sweep

2. Test Parameters

Strain : 0.1 (%)

Initial Temperature : 80 (°C)

3. Sweep Parameters

Sweep Type : Discrete

Final temperature : 120 (°C)

Step Size : 1 (°C)

Soak Time : 30 (s)

First Frequency : 1.0 (rad/s)

Second Frequency : 6.28 (rad/s)



Third Frequency : 100 (rad/s)

Fourth Frequency : 250 (rad/s)

Fifth Frequency : 500 (rad/s)

#### 4.Options

Delay Before Test : 30 (s)

Correlation Delay : 0.0 (Cycles)

1Cycle Correlation : No

Auto tension : Yes

【 0 0 4 8 】

② Geometry : Parallel Plate(7.9mm)

Radius : 3.95(mm)

Gap : 50℃の時のGap

サンプルを一度120℃でPlateに密着させた後50℃まで温度を下げ、  
Axial Forceを0としたところのGapを入力する。

#### 1.Dynamic Mechanical Analysis

Frequency/Temperature Sweep

#### 2.Test Parameters

Strain : 0.1 (%)

Initial Temperature : 50 (℃)

#### 3.Sweep Paramerters

Sweep Type : Discrete

Final temperature : 120(℃)

Step Size : 1 (℃)

Soak Time : 30 (s)

First Frequency : 1.0 (rad/s)

Second Frequency : 6.28 (rad/s)

Third Frequency : 100 (rad/s)

Fourth Frequency : 250 (rad/s)

Fifth Frequency : 500 (rad/s)

#### 4.Options

Delay Before Test : 30 (s)

Correlation Delay : 0.0 (Cycles)

1Cycle Correlation : No

Auto tension : Yes

【 0 0 4 9 】

〔 B E T 比表面積 〕

窒素吸着法により測定する。

【 0 0 5 0 】

〔 数平均分子量が 5 0 0 以下の物質の含有率 〕

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により分子量分布を測定する。

トナー 3 0 m g にテトラヒドロフラン 1 0 m l を加え、ボールミルで 1 時間混合後、ポアサイズ 2  $\mu$  m のフッ素樹脂フィルター「 F P - 2 0 0 」 ( 住友電気工業 ( 株 ) 製 ) を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

分子量分布測定溶離液としてテトラヒドロフランを毎分 1 m l の流速で流し、 4 0  $^{\circ}$  C の恒温槽中でカラムを安定させ、試料溶液 1 0 0  $\mu$  l を注入して測定を行う。分子量が 5 0 0 以下の成分の含有率 ( % ) は、 R I ( 屈折率 ) 検出器により得られたチャートの該当領域の面積 % として算出する。なお、分析カラムには「 G M H L X + G 3 0 0 0 H X L 」 ( 東ソー ( 株 ) 製 ) を使用し、分子量の検量線は数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成する。

【 0 0 5 1 】

#### 樹脂製造例 1

ポリオキシプロピレン ( 2 . 2 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン 1 0 5 0 g 、 フマル酸 3 5 5 g 、 ハイドロキノン ( 重合禁止剤 ) 1 g 及び酸化ジブチル錫 ( エステル化触媒 ) 1 . 4 g を窒素雰囲気下、常圧下、 2 1 0  $^{\circ}$  C で 5 時間反応させた後、さらに減圧下 2 1 0  $^{\circ}$  C で反応させて樹脂 A を得た。得られた樹脂の軟化点は 1 0 2 . 0  $^{\circ}$  C 、 酸価は 1 9 . 8 m g K O H / g 、 ガラス転移点は 5 8 . 0  $^{\circ}$  C であった。

## 【 0 0 5 2 】

## 樹脂製造例 2

ポリオキシプロピレン (2. 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 830 g、ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 320 g、テレフタル酸 233 g、ドデセニル無水コハク酸 245 g、無水トリメリット酸 140 g 及び酸化ジブチル錫 (エステル化触媒) 4 g を窒素雰囲気下、常圧下、230℃で8時間反応させた後、さらに減圧下で反応させて樹脂 B を得た。得られた樹脂の軟化点は 138. 5℃、酸価は 25. 8 mg KOH/g、ガラス転移点は 65. 8℃であった。

## 【 0 0 5 3 】

## 樹脂製造例 3

ポリオキシプロピレン (2. 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 830 g、ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 320 g、テレフタル酸 350 g、ドデセニル無水コハク酸 45 g、無水トリメリット酸 140 g 及び酸化ジブチル錫 (エステル化触媒) 4 g を窒素雰囲気下、常圧下、230℃で8時間反応させた後、さらに減圧下で反応させて樹脂 C を得た。得られた樹脂の軟化点は 151. 3℃、酸価は 22. 4 mg KOH/g、ガラス転移点は 71. 7℃であった。

## 【 0 0 5 4 】

## 樹脂製造例 4

ポリオキシプロピレン (2. 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 1040 g、ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 10 g、テレフタル酸 199 g 及び酸化ジブチル錫 (エステル化触媒) 4 g を窒素雰囲気下、常圧下 230℃で5時間反応させ、さらに減圧下で反応させた。反応溶液を 210℃に冷却し、フマル酸 209 g、ヒドロキノン 1 g を添加し、5時間反応させた後、さらに減圧下で反応させて樹脂 D を得た。得られた樹脂の軟化点は 109. 5℃、酸価は 21. 3 mg KOH/g、ガラス転移点は 64. 4℃であった。

## 【 0 0 5 5 】

## 樹脂製造例 5

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 210 g、ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 780 g、テレフタル酸 458 g 及び酸化ジブチル錫 (エステル化触媒) 4 g を窒素雰囲気下、常圧下、230℃で5時間反応させた後、さらに減圧下で反応させて樹脂 E を得た。得られた樹脂の軟化点は 106.5℃、酸価は 2.3 mg KOH/g、ガラス転移点は 64.0℃であった。

【0056】

## 樹脂製造例 6

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 315 g、ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 683 g、テレフタル酸 453 g 及び酸化ジブチル錫 (エステル化触媒) 4 g を窒素雰囲気下、常圧下、230℃で5時間反応させた後、さらに減圧下で反応させて樹脂 F を得た。得られた樹脂の軟化点は 113.4℃、酸価は 3.1 mg KOH/g、ガラス転移点は 67.0℃であった。

【0057】

## 樹脂製造例 7

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 210 g、ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 780 g、テレフタル酸 433 g 及び酸化ジブチル錫 (エステル化触媒) 4 g を窒素雰囲気下、常圧下、230℃で5時間反応させた後、さらに減圧下で反応させて樹脂 G を得た。得られた樹脂の軟化点は 100.7℃、酸価は 2.3 mg KOH/g、ガラス転移点は 60.0℃であった。

【0058】

## 樹脂製造例 8

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 394 g、ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 123 g、テレフタル酸 133 g、ドデセニル無水コハク酸 46 g、無水トリメリット酸 45 g 及び酸化ジブチル錫 (エステル化触媒)

4 g を窒素雰囲気下、常圧下、230℃で8時間反応させた後、さらに減圧下で反応させて樹脂Hを得た。得られた樹脂の軟化点は151.1℃、酸価は8.5 mg KOH/g、ガラス転移点は65.8℃であった。

【0059】

#### 樹脂製造例9

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン105 g、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン878 g、ドデセニル無水コハク酸161 g、フマル酸261 g、無水トリメリット酸29 g、ハイドロキノン(重合禁止剤)1 g及び酸化ジブチル錫(エステル化触媒)1.4 gを窒素雰囲気下、常圧下、210℃で5時間反応させた後、減圧下210℃で反応させて樹脂Iを得た。得られた樹脂の軟化点は118.5℃、酸価は5.4 mg KOH/g、ガラス転移点は42.3℃であった。

【0060】

#### 樹脂製造例10

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン525 g、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン488 g、テレフタル酸473 g及び酸化ジブチル錫(エステル化触媒)4 gを窒素雰囲気下、常圧下、230℃で5時間反応させた後、さらに減圧下で反応させて樹脂Jを得た。得られた樹脂の軟化点は120.3℃、酸価は3.5 mg KOH/g、ガラス転移点は78.5℃であった。

【0061】

#### 実施例1

結着樹脂として樹脂A60重量部及び樹脂C40重量部、着色剤としてカーボンブラック「モーガルL」(キャボット社製)11重量部、荷電制御剤として「ボントロンS-34」(オリエント化学社製)1重量部並びに離型剤として「ビスコール550P」(三洋化成社製)1重量部を、二軸混練機「PCM-45」(池貝社製)を用いて、フィード量40 kg/min、回転数200 r/min、100℃で溶融混練し、ジェットミルで微粉碎し、気流分級機で分級して、体

積平均粒子径 8.5  $\mu\text{m}$  の粉体を得た。

【0062】

得られた粉体 100 重量部に対して、疎水性シリカ「アエロジル R-972」（日本アエロジル社製）1 重量部とシリカ「アエロジル YP-NX10」（日本アエロジル社製、BET 比表面積：10  $\text{m}^2/\text{g}$ ）0.3 重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、負帯電性のトナーを得た。

【0063】

得られたトナー 5 重量部とキャリア（コア材：銅-亜鉛-マグネシウムフェライト、被覆樹脂：ジメチルシリコン、平均粒径：60  $\mu\text{m}$ ）95 重量部とを V ブレンダーで混合し、現像剤を得た。

【0064】

実施例 2

結着樹脂として樹脂 D 100 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を得た。

【0065】

実施例 3

結着樹脂として樹脂 E 100 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を得た。

【0066】

実施例 4

結着樹脂として樹脂 F 70 重量部及び樹脂 E 30 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を得た。

【0067】

実施例 5

結着樹脂として樹脂 F 70 重量部及び樹脂 G 30 重量部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして現像剤を得た。

【0068】

実施例 6

「アエロジル YP-NX10」の代わりに、「アエロジル YP-NX30」（

日本アエロジル社製、BET比表面積： $30\text{ m}^2/\text{g}$ ）0.3重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0069】

比較例1

結着樹脂として樹脂A80重量部及び樹脂B20重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0070】

比較例2

結着樹脂として樹脂H100重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0071】

比較例3

結着樹脂として樹脂A70重量部及び樹脂B30重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0072】

比較例4

結着樹脂として樹脂I100重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0073】

比較例5

結着樹脂として樹脂J100重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0074】

比較例6

「アエロジルYP-NX10」の代わりに、「アエロジルNAX-50」（日本アエロジル社製、BET比表面積： $50\text{ m}^2/\text{g}$ ）0.3重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして現像剤を得た。

【0075】

試験例1

「SD2075」（シャープ社製）において、感光体の線速を600mm/s  
ecに変更し、さらに定着装置をヒートロール定着方式から非接触ラジアント定  
着方式に改造した装置に現像剤を実装し、画像出しを行い定着条件を一定にした  
定着改造機に画像を流し定着画像を得た。得られた定着画像を、500gの荷重  
をかけた底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムで5往復こすり、こする前後  
の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」（マクベス社製）を用いて測定し  
、両者の比率（こすり後／こすり前）が70%を超えたものと「○」、70%以  
下のものを「×」として、定着性を評価した。

## 【0076】

## 試験例2

試験例1と同じ装置に現像剤を実装し、印字率3%の画像を10万枚連続印刷  
した後、A4サイズ（210mm×297mm）の試験紙に黒ベタ画像を印刷し  
た。得られた画像の画像濃度を反射濃度計「RD-915」（マクベス社製）を  
用いて光学反射密度として測定し、さらに白斑の数を目視により数え、以下の評  
価基準に従って評価した。結果を表1に示す。なお、初期（1000枚印刷時）  
の画像濃度はいずれの現像剤によるものも「◎」のレベルであった。

## 【0077】

## 〔画像濃度の評価基準〕

- ◎ : 全く問題ないレベル
- : 実使用上問題ないレベル
- ～△ : やや薄い実使用上問題ないレベル
- △ : やや薄く実使用上では問題あり
- × : 薄く実使用上で問題あり

## 【0078】

## 〔白斑の評価基準〕

- : 白斑数が5個以下
- × : 白斑数が6個以上

## 【0079】

トナーの貯蔵弾性率、数平均分子量が500以下の物質の含有率、試験例1、



2 の結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

	貯蔵弾性率 (Pa)			数平均分子量が 500 以下の物質 の含有率 (%)	定着性	画像濃度	白 斑
	60 °C	70 °C	100 °C				
実施例 1	$5.1 \times 10^8$	$2.0 \times 10^7$	$2.8 \times 10^4$	3.2	○	○ (1.39)	○
実施例 2	$7.5 \times 10^8$	$8.6 \times 10^7$	$4.6 \times 10^4$	2.8	○	◎ (1.46)	○
実施例 3	$7.3 \times 10^8$	$4.0 \times 10^7$	$3.5 \times 10^4$	3.2	○	○ (1.40)	○
実施例 4	$7.4 \times 10^8$	$4.2 \times 10^7$	$3.8 \times 10^4$	3.5	○	○ (1.40)	○
実施例 5	$7.1 \times 10^8$	$4.0 \times 10^7$	$2.6 \times 10^4$	4.2	○	○~△ (1.35)	○
実施例 6	$5.1 \times 10^8$	$2.0 \times 10^7$	$4.6 \times 10^4$	3.2	○	○~△ (1.35)	○
比較例 1	$1.7 \times 10^8$	$2.7 \times 10^8$	$8.3 \times 10^3$	3.0	○	× (1.12)	○
比較例 2	$7.6 \times 10^8$	$5.8 \times 10^7$	$8.1 \times 10^4$	3.4	×	○ (1.39)	×
比較例 3	$5.0 \times 10^8$	$5.5 \times 10^7$	$2.7 \times 10^4$	3.4	○	× (1.22)	○
比較例 4	$1.1 \times 10^8$	$8.1 \times 10^7$	$3.1 \times 10^4$	3.7	○	× (1.18)	○
比較例 5	$9.8 \times 10^8$	$4.6 \times 10^8$	$5.2 \times 10^4$	3.1	○	△ (1.28)	○
比較例 6	$5.1 \times 10^8$	$2.1 \times 10^8$	$4.6 \times 10^4$	3.2	○	× (1.21)	○

## 【 0 0 8 1 】

以上の結果より、実施例のトナーは、定着性に優れ、画像濃度が高く、白斑のない高品質な画像が得られていることが分かる。これに対し、60℃と70℃における貯蔵弾性率が所望の範囲外である比較例1、3～5のトナーでは、画像濃度が不十分であり、100℃における貯蔵弾性率が高すぎる比較例2では、定着が不十分であり、画像に白斑が生じている。また、BET比表面積の大きい無機微粒子、即ち比較的小粒径の無機微粒子を用いた比較例6のトナーでは、画像濃度の低下が見られるが、これは、耐刷による無機微粒子の埋め込みに起因しているものと推定される。

## 【 0 0 8 2 】

## 【発明の効果】

本発明により、非接触定着方式においても優れた耐久性を有し、高品質な画像が連続して得られるトナー及び該トナーを含有した二成分現像剤を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

非接触定着方式においても優れた耐久性を有し、高品質な画像が連続して得られるトナー及び該トナーを含有した二成分現像剤を提供すること。

【解決手段】

結着樹脂及び着色剤を含有してなり、無機微粒子が外添されてなるトナーであって、前記トナーは、 $100^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率（ $25\text{ mm}$ パラレルプレート）が $7 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下で、 $60^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率（ $7.9\text{ mm}$ パラレルプレート）が $3 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9 \text{ Pa}$ であり、 $70^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率（ $7.9\text{ mm}$ パラレルプレート）が $7 \times 10^6 \sim 3 \times 10^8 \text{ Pa}$ であり、前記無機微粒子がBET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機微粒子であるトナー。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社